



(11)Publication number: 06-087963

(43)Date of publication of application: 29.03.1994

(21)Application number: 04-265481

(71)Applicant: THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD

(22)Date of filing: 07.09.1992

(72)Inventor: TOMITA MUNETOSHI, NOMA SHINJI

(54) VINYL ALCOHOL RESIN MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the molded product of a vinyl alcohol resin which can be obtained by smooth molding without using conventional plasticizer such as water or a polyhydric alcohol and excellent in properties such as brittle resistance at low temperature, flexibility and impact strength and in the stability of the properties.

CONSTITUTION: The polyvinyl alcohol molded product comprises the composition of (A) a polyvinyl alcohol having a weight-average degree of polymerization of 300-2000 and (B) a vinyl alcohol oligomer having a weight-average degree of polymerization of 30-200 and a degree of hydrolysis of  $\geq 60\%$  by mole, the blending weight ratio of (A) the polyvinyl alcohol/(B) the vinyl alcohol oligomer being 99/1 to 20/80. The polyvinyl alcohol (A) is especially preferably an oxyalkylene group-containing polyvinyl alcohol.

[Claim(s)]

[Claim 1] A vinyl alcohol resin-molding product comprising: a polyvinyl alcohol (A) having a weight average degree of polymerization of 300-2000; and a vinyl alcohol oligomer (B) having a weight average degree of polymerization of 30-200 and a degree of hydrolysis of not less than 60 % by mole, wherein blending ratios of the polyvinyl alcohol (A) / the vinyl alcohol oligomer (B) is 99:1-20:80 in a weight ratio.

[Claim 2] The vinyl alcohol resin-molding product according to claim 1, wherein the polyvinyl alcohol (A) is an oxyalkylene group containing polyvinyl alcohol.

Translation-in-part of [Detail Description]:

[Description of the Prior Art]

[0003] As a method of obtaining a film from polyvinyl alcohol, a method of dissolving in water and casting this polymer is usually adopted. Although the

obtained film is flexible under high-humidity condition, since the flexibility is spoiled under low-humidity condition, in order to maintain flexibility also under such low-humidity condition, blending plasticizers, such as glycerin, at the time of flow casting is carried out.

[0018]

[Problem(s) to be solved by the Invention]

A casting method for forming a polyvinyl alcohol by using a lot of water has following disadvantages: film production speed being slow, a drying process and a dryer being required, the shape of a formed product being restricted to a film, etc. A method of carrying out melting extrusion in a moisture state also has disadvantage that the drying after shaping takes a long time. Then, the method of fabricating by extrusion molding or injection molding is desired, without using water substantially.

[0019] The method of blending a lot of plasticizers to a polyvinyl alcohol and carrying out melt extruding has following disadvantages: emitting smoke at the time of shaping, blended plasticizer bleeding out to the surface of a molded product and causing sticking, flexibility being changed, or causing poor adhesion to other substrates when laminating.

[0020] Although a polyvinyl alcohol containing selected oxyalkylene unit has flexibility and a plasticizer may be omissible as shown in JP3-203932A, following problems were left unsolved such as: further improvement of melt molding nature being required and flexibility and brittle resistance at low temperature being insufficient in a cold district.

[0021] The purpose of this invention is to supply a vinyl alcohol molding product having brittle resistance at low temperature, flexibility, impact strength and durability of keeping those characteristics without using ordinary plasticizers, such as water and polyhydric alcohol when forming films.

[0042]

[Result]

If the above-mentioned resin composition is used, a smooth molding operation becomes possible without using the usual plasticizers, such as water and polyhydric alcohol, and a vinyl alcohol molding product having good brittle resistance at low temperature, flexibility, impact strength, and durability of keeping those characteristics is obtained. The obtained molded product has water solubility, and also it has characteristics, such as a flavor retaining property, oil resistance, antistatic property, oxygen shielding property, thermal

insulation, etc. based on a vinyl alcohol unit. A molded product can also be water-resistant, if a cross linking agent is blended at the time of forming or heating, and if the obtained molded product is heat-treated or treated by cross linking agent.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87963

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 J 5/00             | C E X | 7016-4F  |     |        |
| C 0 8 L 29/04            | L G T | 6904-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-265481

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 冨田 宗利

大阪府箕面市稲6丁目14番25号

(72)発明者 野馬 信司

大阪府枚方市香里ヶ丘8-31-1

(74)代理人 弁理士 大石 征郎

(54)【発明の名称】 ビニルアルコール系樹脂成形物

(57)【要約】

【目的】 水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくても円滑な成形加工が可能で、しかも低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物を提供することを目的とする。

【構成】 重量平均重合度300~2000のビニルアルコール系ポリマー(A)と、重量平均重合度30~200でかつケン化度60モル%以上のビニルアルコール系オリゴマー(B)との組成物からなり、かつビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系オリゴマー(B)との配合割合が重量比で99:1~20:80であるビニルアルコール系樹脂成形物である。ビニルアルコール系ポリマー(A)は、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーであることが特に好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量平均重合度300～2000のビニルアルコール系ポリマー(A)と、重量平均重合度30～200でかつケン化度60モル%以上のビニルアルコール系オリゴマー(B)との組成物からなり、かつビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系オリゴマー(B)との配合割合が重量比で99:1～20:80であるビニルアルコール系樹脂成形物。

【請求項2】ビニルアルコール系ポリマー(A)が、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーである請求項1記載のビニルアルコール系樹脂成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビニルアルコール系ポリマーとビニルアルコール系オリゴマーとの組成物から得られる成形物、殊に、成形加工性が良好で、かつ低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

〈ポリビニルアルコール〉ポリビニルアルコールの成形物、たとえばフィルムは、保香性、透明性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性などの性質がすぐれており、また親水性、水溶解性ないしは水分散性を有するので、通常の水溶性重合体のフィルムには適さない用途にも用いることができる。

【0003】ポリビニルアルコールからフィルムを得る方法としては、通常、該重合体を水に溶解して流延する方法が採用される。この場合、得られたフィルムは高温条件下では柔軟であるが、低温条件下では柔軟性が損なわれるという性質を有するので、低温条件下でも柔軟性を保つために流延成形時にグリセリン等の可塑剤を配合することが行われる。

【0004】ポリビニルアルコールからフィルムやその他の成形物を得る方法として、該重合体を含む状態で溶解押出する方法も知られている。この場合も、得られる成形物の柔軟性を保つために可塑剤を併用することが多い。

【0005】ポリビニルアルコールを実質的に無水の条件下で溶解押出することも試みられてはいるが、ポリビニルアルコールは軟化点が高い上、その軟化点が熱分解温度に近いため、ポリビニルアルコール単独での溶解押出しは困難である。そこで、ポリビニルアルコールを溶解成形する際には、グリセリン等の可塑剤を多量に配合して押出成形に供することが行われる。

【0006】なお、ポリビニルアルコールの射出成形は一般的には行われていない。

【0007】〈オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール〉ポリビニルアルコールは、酢酸ビニルを重合し

た後、ケン化することにより製造されるが、重合に際しモノマーを併用することによって「共重合変性」ポリビニルアルコールを得ることができる。また、ポリビニルアルコールのOH基に他の化合物を反応させることにより、ポリビニルアルコールを「後変性」することもできる。これらの変性ポリビニルアルコールは、上述の如きポリビニルアルコールの性質を本質的には有しながらも、導入した変性基に基づく性質が付加される。

【0008】このような変性ポリビニルアルコールの一つとして、オキシアルキレン単位を導入したビニルアルコール系重合体が知られており、たとえば次のような種々の内外国出願がなされている。

【0009】たとえば、米国特許第1971662号明細書、同2844570号明細書、同2990398号明細書には、ポリビニルアルコールにエチレンオキサイドを付加反応させたオキシエチレン基含有ポリビニルアルコールが示されている。

【0010】米国特許第3033841号明細書、同4369281号明細書には、ポリアルキレングリコール共存下に酢酸ビニルをグラフト重合させた重合物をケン化したオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコールが示されている。

【0011】米国特許第4618648号明細書、同第4675360号明細書には、ビニルアルコールとポリ(アルキレンオキシ)アクリレートとの共重合体が示されており、この共重合体は射出成形、押出成形が可能で、得られた成形物は水溶性と柔軟性を有することも示されている。

【0012】特開昭59-1655408号公報には、オキシアルキレン基を含有する不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化した変性ポリビニルアルコールが示されている。該公報には用途として多種のものが列挙されており、用途の一例として成形物もあげられているが、その成形方法については開示がない。

【0013】特開平1-158016号公報には、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系重合体フィルムからなる耐水性柔軟フィルムが示されている。該公報には、「製膜は、該重合体の水溶液を流延する方法、含水条件下に加熱押出する方法、溶解押出する方法などが採用される。」としてあるが、実施例は全て流延法にかかるものであり、溶解押出する方法については(含水条件下に加熱押出する方法についても)、この一言の記載があるのみである。

【0014】本出願人の出願にかかる特開平3-203932号公報には、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール共重合体を実質的に無水の条件下で溶解成形する方法が示されている。該公報には、実質的に可塑剤を用いないで成形すること、成形方法としては押出成形法や射出成形法が採用できることが記載されている。

【0015】〈超低重合度ポリビニルアルコール〉ポリ

ビニルアルコールを極端に低重合度化することも知られている。たとえば特開昭63-278911号公報には、特定の連鎖移動定数を持つ溶媒中で酢酸ビニルモノマーを逐次仕込みしながら重合した後、ケン化することにより、超低分子量ポリビニルアルコールを製造する方法が示されている。得られるポリビニルアルコールの数平均重合度は300以下、好ましくは100以下、殊に70以下である。同公報には、この超低分子量ポリビニルアルコールの用途の一つとして熱可塑性樹脂の改質剤があげられているが(4頁左上欄5~10行)、それ以上の説明は見当たらない。

【0016】特開昭57-28121号公報には、酢酸ビニルをメタノール中で回分式溶液重合法により重合させるに際し、連鎖移動剤としてのメルカプタンを重合開始前に特定量重合系に加え、重合開始後はメルカプタンを連続的に重合系に供給しながら酢酸ビニルを重合させることにより低重合度ポリ酢酸ビニルを製造する方法、さらにはこれを常法によりケン化することにより低重合度ポリビニルアルコールを製造する方法が示されている。生成物の重合度は、実施例によればポリ酢酸ビニルの段階で20~600弱である。同公報には、この方法で得られる低重合度ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコールは、塗料、繊維加工、乳化重合、紙加工、その他に有用であるとしている。

【0017】特公昭52-17874号公報(特開昭51-87594号公報)には、特定の連鎖移動定数をもつアルコール中で酢酸ビニルを重合して得られる平均重合度200以下のポリ酢酸ビニルの重合液から溶剤を追い出し、熔融状態のポリ酢酸ビニルを無水エタノールと混合溶解させ、このメタノール溶液にアルカリを加えて脱酢酸化を行う超低重合度ポリビニルアルコールの製造方法が示されている。同公報には、この超低重合度ポリビニルアルコールは、特殊な接着剤、糊剤、熱可塑性ポリマーのブレンド剤、乳化分散剤、フィルム、可塑剤などの用途が考えられるとの記載もある。

#### 【0018】

【発明が解決しようとする課題】ビニルアルコール系重合体の成形にあたり多量の水を使用する流延法は、製膜速度が遅いこと、乾燥工程および乾燥装置を要すること、成形物の形状がフィルムに限られることなどの点で工業的には不利である。含水状態で熔融押出する方法も、成形後の乾燥に長時間を要するという不利がある。そこで、実質的に水を用いることなく押出成形や射出成形により成形する方法が望まれる。

【0019】ビニルアルコール系重合体に多量の可塑剤を配合して熔融押出する方法は、成形時に発煙を生ずること、配合した可塑剤が経時的に成形物表面にブリードアウトしてべたつきを生じたり、柔軟性が変化したりすること、他の基材とラミネートするときに接着不良の原因となることなどの問題点がある。

【0020】この点、オキシアルキレン単位を導入したビニルアルコール系重合体は、特開平3-203932号公報に示したように特定の組成のものを選択使用すれば、それ自体が柔軟性を有するので、可塑剤の配合を省略することができるという利点があるが、熔融成形性をさらに改善することが望まれること、寒冷地における使用では柔軟性や低温脆化防止性が不足することがあることなどの解決課題を有している。

【0021】本発明は、このような背景下において、水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくても円滑な成形加工が可能で、しかも低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物を提供することを目的とするものである。

#### 【0022】

【課題を解決するための手段】本発明のビニルアルコール系樹脂成形物は、重量平均重合度300~2000のビニルアルコール系ポリマー(A)と、重量平均重合度30~200でかつケン化度60モル%以上のビニルアルコール系オリゴマー(B)との組成物からなり、かつビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系オリゴマー(B)との配合割合が重量比で99:1~20:80であることを特徴とするものである。この場合、上記ビニルアルコール系ポリマー(A)がオキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーであることが特に望ましい。

【0023】以下本発明を詳細に説明する。

【0024】〈ビニルアルコール系ポリマー(A)〉ビニルアルコール系ポリマー(A)としては、ポリビニルアルコール(酢酸ビニルのホモポリマーのケン化物)、共重合変性ポリビニルアルコール(酢酸ビニルと他のモノマー(短鎖 $\alpha$ -オレフィン、長鎖 $\alpha$ -オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル・無水物・塩・ニトリル・アミド、エチレン性不飽和スルホン酸またはその塩、酢酸ビニル以外のビニルエステル、アルキルビニルエーテル、アリルエーテル、メタアリルエーテル、スチレン系モノマー、塩化ビニルなど)との共重合体のケン化物)、後変性ポリビニルアルコール(上記ポリビニルアルコールや共重合変性ポリビニルアルコールをウレタン化、エステル化、エーテル化等したもの)などのうち、重量平均重合度が300~2000のものが用いられる。酢酸ビニル単位のケン化度は50モル%以上、殊に75モル%以上であることが望ましい。

【0025】これらの中では、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーが特に好適である。

【0026】このようなオキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーは、典型的には、酢酸ビニルと、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテルとを共重合し、つい

でケン化することにより得られる。

【0027】この場合、ポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテルの共重合割合は0.1～20モル%（殊に0.1～5モル%）、ポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテルにおけるポリオキシアルキレンの付加モル数は1～300（殊に3～50）、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合が3～40重量%であることが好ましい。このことは、共重合体におけるオキシアルキレン単位の局在一非局在の程度およびオキシアルキレン単位の長さに最適範囲があることを示している。

【0028】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーにおける酢酸ビニル単位のケン化度は、50モル%以上、殊に80モル%以上であることが好ましい。

【0029】なお、共重合成分としてポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル以外の成分、たとえば $\alpha$ -オレフィン（エチレン、プロピレン、長鎖 $\alpha$ -オレフィン等）、エチレン性不飽和カルボン酸系モノマー（アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、ビニルエーテル等を30モル%以下程度であれば含有していてもよい。

【0030】このような共重合組成において、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーにあっては、ビニルアルコール系ポリマーの本来有する親水性、保香性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性等の性質が保たれ、かつ溶融成形性、機械的性質が保たれる。

【0031】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーを得るときの重合方法としては通常溶液重合法が採用され、場合により懸濁重合法、エマルジョン重合法などを採用することもできる。ケン化反応としては、アルカリケン化法、酸ケン化法などが採用される。

【0032】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーは、上記のほか、酢酸ビニルと、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1，1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテルなどを共重合し、ついでケン化することによっても得ることができる。

【0033】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーは、そのほか、ポリビニルアルコールに対するアルキレンオキシドの反応、あるいはポリオキシアルキレングリコールに対する酢酸ビニルの重合およびそれに引き続くケン化によっても得ることができる。

【0034】〈ビニルアルコール系オリゴマー(B)〉ビニルアルコール系オリゴマー(B)としては、重量平均重

合度30～200（好ましくは40～150）で、かつケン化度60モル%以上（好ましくは80モル%以上）のものが用いられる。

【0035】このようなビニルアルコール系オリゴマー(B)は、「従来の技術」の項で述べたような種々の方法、すなわち、溶媒や連鎖移動剤の選択、溶媒・連鎖移動剤・モノマーの仕込み方法などを工夫して重合を行い、ついで重合物を常法によりケン化することにより得られる。

10 【0036】ビニルアルコール系オリゴマー(B)の重量平均重合度が30未満のものは製造が容易ではない上、成形物の強度、耐溶剤性などの物性を下げることとなり、重量平均重合度が200を越えるものは、低温脆化防止性、柔軟性などの改良効果が不足する。

【0037】〈配合割合〉上記のビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系オリゴマー(B)とは、前者の重量平均重合度が後者のそれよりも2倍以上大きいものを選択することが望ましい。

20 【0038】上記のビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系オリゴマー(B)との配合割合は、重量比で99:1～20:80、好ましくは95:5～50:50の範囲から選択される。ビニルアルコール系オリゴマー(B)の過少は低温脆化防止性、柔軟性などの改良効果を欠き、ビニルアルコール系ポリマー(A)の過少は成形物の機械的特性を損なう。

30 【0039】〈成形方法〉上記のビニルアルコール系樹脂組成物は、水や多価アルコール等の可塑剤を用いなくても円滑に溶融成形することができる。溶融成形に際しては、充填剤、着色剤、安定剤をはじめ、種々の添加剤を配合することができる。また本発明の趣旨を損なわない範囲で他のポリマーを配合することもでき、あるいは逆に他のポリマーに上記のビニルアルコール系樹脂組成物を配合することもできる。

【0040】溶融成形法としては、射出成形法、押出成形法、転写成形法などがあげられる。なお押出成形には、ブロー成形、インフレーション成形、共押出成形、エクストルージョンコーティングなども含まれる。

40 【0041】射出条件としては、たとえば、シリンダー温度150～250℃程度、金型温度30～100℃程度、射出圧力500～2000kg/cm<sup>2</sup>程度の条件が採用される。押出成形条件としては、たとえば、ダイ温度を150～250℃程度に設定し、スクリー圧縮部温度を吐出部温度より5～30℃高い温度に設定して行うことが望ましい。

【0042】

【作用】上記樹脂組成物を用いれば、水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくても円滑な成形加工が可能となり、しかも低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニ

ルアルコール系樹脂成形物を得ることができる。得られた成形物は、水溶性を有する上、ビニルアルコール単位に基く保香性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性などの性質も保有している。なお、成形時に架橋剤を配合したり、得られた成形物を熱処理や架橋剤処理に供すれば、成形物を耐水化することもできる。

#### 【0043】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。

#### 【0044】〈成形物の製造〉

##### 実施例1

オキシエチレンの付加モル数が平均8のポリオキシエチレンモノアリアルエーテルと酢酸ビニルとをメタノール中でアゾビスイソプロチロニトリルの存在下に共重合し、ついで残存モノマーを追い出した後、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を加えてケン化した。ケン化反応により生じたスラリーから共重合体をろ別し、洗浄、乾燥して、ビニルアルコール系ポリマー(A)の一例としてのオキシアルキレン基含有ビニルアルコールポリマーを得た。

【0045】このポリマーの重量平均重合度は780、ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合は1.5モル%、ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合は12重量%、酢酸ビニル成分のケン化度は95モル%であった。またこのポリマーの4重量%濃度の水溶液の粘度は7.0cps/20℃であった。

【0046】80℃における連鎖移動定数が $3.0 \times 10^{-4}$ のイソプロパノール1070g、酢酸ビニルモノマー1000gおよびアゾビスイソプロチロニトリル5gを反応容器に仕込み、温度80℃にて重合反応を開始した。3分経過後から300g/hrの割合で9.5時間酢酸ビニルを滴下仕込みしながら重合を行った。系の溶媒/モノマー比は全重合期間を通じてほぼ1.07の一定値に保たれた。最終重合率は78%、ポリ酢酸ビニルの収率(全仕込みモノマー成分に対する生成ポリマーの割合)は61%であった。重合反応物からイソプロパノールを除去した後、メタノール溶液となし、ついで常法によりアルカリケン化した。

【0047】これにより、ビニルアルコール系オリゴマー(B)の一例としてのポリビニルアルコールオリゴマーを得た。このオリゴマーの重量平均重合度は60、酢酸ビニル単位のケン化度は98モル%であった。

【0048】上記で得たビニルアルコール系ポリマー(A)(オキシアルキレン基含有ビニルアルコールポリマー)90重量部とビニルアルコール系オリゴマー(B)(ポリビニルアルコールオリゴマー)10重量部とをヘンシェルミキサーで予備混合した後、一旦押出機に供給して温度210℃で押し出すと共にペレット化した。ついでこのペレットを40mm径のブロー成形機に供給して下記の条件でブロー成形し、内容量2リットルの丸型ボ

トルを得た。なおボトルキャップについては別途射出成形機により成形した。

#### 【0049】ブロー成形条件

##### ・成形機

株式会社タハラ製のブロー成形機TPF-403

スクリー径: 40mm、L/D=24

##### ・シリンダーおよびダイ(ヘッド)の温度条件

C<sub>1</sub> 180℃、C<sub>2</sub> 190℃、C<sub>3</sub> 210℃、C<sub>4</sub> 210℃、D(H) 200℃

##### 10 ・スクリー回転数

30 rpm

##### ・モーター負荷

20アンペア

##### ・押出量

9.1 kg/hr

##### ・パリソン下降時間

20秒

##### ・成形品の重量と肉厚

重量: 110g、肉厚: 約0.7mm

##### 20 ・成形サイクル

型締め 約12秒

エアブロー 約15秒

トータル 約50秒

【0050】実施例1における配合組成をまとめると次のようになる。

ポリマー(A)

重量平均重合度: 780

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合: 1.5モル%

30 ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合: 12重量%

酢酸ビニル成分のケン化度: 95モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度: 7.0cps/20℃

オリゴマー(B)

重量平均重合度: 60

酢酸ビニル成分のケン化度: 98モル%

ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合: 重量比で90/10

#### 【0051】実施例2~6

40 ビニルアルコール系ポリマー(A) およびビニルアルコール系オリゴマー(B)、さらにはその配合割合を下記のように設定したほかは実施例1を繰り返した。

#### 【0052】実施例2

ポリマー(A)

実施例1と同じ

オリゴマー(B)

実施例1と同じ

ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合: 重量比で75/25

#### 50 【0053】実施例3



ポリマー(A)

重量平均重合度：820

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：1.7モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：13.6重量%

酢酸ビニル成分のケン化度：96モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：7.4cps/20℃

オリゴマー(B)

重量平均重合度：80

酢酸ビニル成分のケン化度：99モル%

ポリマー(A) /オリゴマー(B) の配合割合：重量比で80/20

#### 【0054】実施例4

ポリマー(A)

実施例3と同じ

オリゴマー(B)

実施例3と同じ

ポリマー(A) /オリゴマー(B) の配合割合：重量比で65/35

#### 【0055】実施例5

ポリマー(A)

重量平均重合度：750

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：1.2モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：9.6重量%

酢酸ビニル成分のケン化度：92モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：6.8cps/20℃

オリゴマー(B)

重量平均重合度：120

酢酸ビニル成分のケン化度：88モル%

ポリマー(A) /オリゴマー(B) の配合割合：重量比で80/20

#### 【0056】実施例6

ポリマー(A)

変性を行わないポリビニルアルコール

重量平均重合度：730

酢酸ビニル成分のケン化度：79モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：6.6cps/20℃

オリゴマー(B)

重量平均重合度：70

酢酸ビニル成分のケン化度：89モル%

ポリマー(A) /オリゴマー(B) の配合割合：重量比で70/30

#### 【0057】比較例1～4

ビニルアルコール系ポリマー(A) のみを用い、必要に応じて可塑剤を配合したほかは実施例1を繰り返した。

#### 【0058】比較例1

ポリマー(A)

重量平均重合度：790

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：1.5モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：12重量%

酢酸ビニル成分のケン化度：95モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：7.1cps/20℃

可塑剤

グリセリンを使用

10 ポリマー(A) /可塑剤の配合割合：重量比で90/10

#### 【0059】比較例2

ポリマー(A)

比較例1と同じ

可塑剤

分子量2000のポリエチレングリコールを使用

ポリマー(A) /可塑剤の配合割合：重量比で80/20

#### 【0060】比較例3

ポリマー(A)

実施例6で用いたポリビニルアルコール

20 可塑剤

グリセリンを使用

ポリマー(A) /可塑剤の配合割合：重量比で70/30

#### 【0061】比較例4

ポリマー(A)

重量平均重合度：700

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：1.5モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：12重量%

30 酢酸ビニル成分のケン化度：95モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：6.3cps/20℃

可塑剤

使用せず

【0062】〈試験方法および評価結果〉上記で得たブロー成形ボトルにつき、下記のようにして成形性および物性を評価した。結果を後述の表1に示す。

#### 【0063】耐衝撃性

ボトル中に不凍性の機械用潤滑オイル（凝固点：約-20℃）を100%満たし、閉栓後、次の条件下で1週間放置した。

(1) 20℃、50%RH（環境試験室中に放置）

(2) -10℃（冷凍庫中に放置）

【0064】これらのオイル入りのボトル（サンプル数は各10個）を2メートルの高さから木製の床に落下させ、亀裂の有無を判定した。判定基準は次の通りである。

◎：亀裂の入ったボトル数 2個以下

○：亀裂の入ったボトル数 3～5個

×：亀裂の入ったボトル数 6～9個

50 XX：亀裂の入ったボトル数 10個

11

【0065】また-10℃に1ヶ月放置後のボトルにつき、落下テストを同条件下で行い、亀裂の増加個数を求めた。判定基準は次の通りである。

◎：亀裂の入ったボトル数 0～1個

○：亀裂の入ったボトル数 2～3個

×：亀裂の入ったボトル数 4個以上

#### 【0066】衝撃強度低下率

ブロー成形に供する前のペレットを射出成形機に供給し、

熔融温度：200～230℃

射出圧力：1次 1000kg/cm<sup>2</sup>

2次 800kg/cm<sup>2</sup>

1サイクル：28秒

の条件で衝撃強度測定用のテストピースを成形し、各物性を測定した。測定条件および低下率の算式は次の通りである。

#### 【0067】測定条件

\*

12

#### \* JIS K 7110 (アイゾット衝撃試験方法)

20℃、65%RH

ハンマーの持ち上げ角：150°

衝撃速度：3.5m/sec

試験片：2号テストピース（四角柱状）

低下率の算式

低下率(%) = (もとの衝撃強度 - 1ヶ月後の衝撃強度) / もとの衝撃強度

#### 【0068】発煙の有無

10 原料ペレット作製時にダイスからの発煙の有無を目視により観察した。

#### 【0069】ブリードアウト

ボトルを20℃、50%RHの条件下で1週間放置し、表面の状態を目視により観察した。

#### 【0070】

#### 【表1】

|      | 耐 衝 撃 性 |      |           | 1ヶ月後の衝撃強度低下率 | 成形性<br>発 煙 | ブリード<br>アウト |
|------|---------|------|-----------|--------------|------------|-------------|
|      | 20℃     | -10℃ | -10℃/1ヶ月後 |              |            |             |
| 実施例1 | ◎       | ○    | ○         | 7 %          | 無          | 無           |
| 実施例2 | ◎       | ◎    | ◎         | 3 %          | 無          | 無           |
| 実施例3 | ◎       | ○    | ○         | 4 %          | 無          | 無           |
| 実施例4 | ◎       | ◎    | ◎         | 5 %          | 無          | 無           |
| 実施例5 | ◎       | ○    | ○         | 6 %          | 無          | 無           |
| 実施例6 | ○       | ○    | ○         | 6 %          | 無          | 無           |
| 比較例1 | ○       | ×    | ×         | 40 %         | 有          | 有           |
| 比較例2 | ◎       | ×    | ×         | 37 %         | 有          | 有           |
| 比較例3 | ○       | ○    | ×         | 42 %         | 有          | 有           |
| 比較例4 | ◎       | XX   | ×         | 78 %         | 無          | 無           |

#### 【0071】実施例7～11

ビニルアルコール系ポリマー(A) およびビニルアルコール系オリゴマー(B)、さらにはその配合割合を下記のように設定したほかは実施例1を繰り返した。

#### 【0072】実施例7

ポリマー(A)

重量平均重合度：350

ポリオキシエチレンアクリルアミド単位の共重合割合：1.3モル%

酢酸ビニル成分のケン化度：94モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：3.2cps/20℃

オリゴマー(B)

重量平均重合度：110

酢酸ビニル成分のケン化度：97モル%

ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合：重量比で97/3

#### 【0073】実施例8

ポリマー(A)

重量平均重合度：520

ポリオキシプロピレンメタクリルアミド単位の共重合割合 50

合：1.3モル%

酢酸ビニル成分のケン化度：90モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：4.7cps/20℃

オリゴマー(B)

実施例7と同じ

ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合：重量比で95/5

#### 【0074】実施例9

ポリマー(A)

40 重量平均重合度：1100

ポリオキシエチレンビニルエーテル単位の共重合割合：1.0モル%

酢酸ビニル成分のケン化度：87モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：9.8cps/20℃

オリゴマー(B)

重量平均重合度：120

酢酸ビニル成分のケン化度：83モル%

ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合：重量比で65/35

#### 【0075】実施例10

ポリマー(A)  
 変性を行わないポリビニルアルコール  
 重量平均重合度：1600  
 酢酸ビニル成分のケン化度：85モル%  
 4重量%濃度の水溶液の粘度：14.5cps/20℃  
 オリゴマー(B)  
 実施例9と同じ  
 ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合：重量比で6  
 0 / 40  
**【0076】実施例11**  
 ポリマー(A)  
 変性を行わないポリビニルアルコール

\* 重量平均重合度：1900  
 酢酸ビニル成分のケン化度：85モル%  
 4重量%濃度の水溶液の粘度：17.0cps/20℃  
 オリゴマー(B)  
 実施例9と同じ  
 ポリマー(A) / オリゴマー(B) の配合割合：重量比で5  
 0 / 50  
**【0077】**得られたブロー成形ボトルにつき、実施例  
 1の場合と同様にして成形性および物性を評価した。結  
 10 果を表2に示す。  
**【0078】**  
 \* **【表2】**

|       | 耐 衝 撃 性 |      |           | 1ヶ月後の衝<br>撃強度低下率 | 成形性<br>発 煙 | ブリード<br>アウト |
|-------|---------|------|-----------|------------------|------------|-------------|
|       | 20℃     | -10℃ | -10℃/1ヶ月後 |                  |            |             |
| 実施例7  | ○       | ○    | ○         | 9%               | 無          | 無           |
| 実施例8  | ◎       | ○    | ○         | 8%               | 無          | 無           |
| 実施例9  | ◎       | ○    | ◎         | 6%               | 無          | 無           |
| 実施例10 | ◎       | ◎    | ◎         | 8%               | 無          | 無           |
| 実施例11 | ◎       | ◎    | ◎         | 8%               | 無          | 無           |

**【0079】**

**【発明の効果】**本発明によれば、水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくても円滑な成形加工が可能である。そして得られたビニルアルコール系樹脂成形物は、低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度がすぐれてお ※

※り、しかもこれらの性質の経時安定性もすぐれている。

**【0080】**またこの成形物は、親水性を有する上、ビニルアルコール単位に基く保香性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性などの性質も保有している。

**【手続補正書】**

**【提出日】**平成5年8月26日

**【手続補正1】**

**【補正対象書類名】**明細書

**【補正対象項目名】**0065

**【補正方法】**変更

**【補正内容】**

**【0065】**また-10℃に1ヶ月放置後のボトルにつ

き、落下テストを同条件下で行い、前記(1)でのテストの場合よりも、亀裂の入ったボトルの数がどの程度増加するかを求めた。判定基準は次の通りである。

◎：亀裂の入ったボトルの増加数 0～1個

：亀裂の入ったボトルの増加数 2～3個

×：亀裂の入ったボトルの増加数 4個以上